

氏 名	田中 啓之
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	第 5302 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	Organic Molecular Spin Assembly Organized byHydrogen-Bonded Nucleobases (核酸塩基の水素結合を利用した分子スピン集合体の構築)
論文審査委員	主 査 教 授 佐藤 和信 副 査 教 授 神谷 信夫 副 査 教 授 岡田 恵次 副 査 准教授 塩見 大輔

論 文 内 容 の 要 旨

有機分子の集合体から磁性体を構築するためには、スピンの整列に影響を与える分子配列を制御することが不可欠である。特にフェリ磁性体のように多成分の開殻分子集合系（ヘテロスピン集合系）を合理的に構築するための方策は、長い分子磁性研究の中でも未開拓であった。本研究は、ヘテロスピン集合系の分子配列を核酸塩基の分子間水素結合によって制御する方法論の開発を目的として行なった。まず序論では、本研究の背景と目的を述べた後、本論について概説した。第 2 章では、天然型核酸塩基の糖置換位置に安定有機ラジカルであるニトロニルニトロキシドを導入した分子群を設計・合成し、シトシン (C) およびチミン (T) 置換のビラジカルがともに基底 3 重項 ($S = 1$) であることを磁気測定により明らかにした。また、C 置換ビラジカルとグアニン (G) 誘導体との Watson-Crick 型水素結合錯体を単結晶固体として単離することに成功し、リボン型の分子間水素結合ネットワークを形成していることを明らかにした。これにより、結晶性固体中での Watson-Crick 型塩基対を基盤とする水素結合ネットワークは、大きなラジカル置換基を導入しても損なわれることはなく、ラジカル種の配列制御に活用できることを示した。第 3 章では、結晶固体中での分子のパッキングと分子間の磁気相互作用をより高度に制御するために、分子骨格の平面性を向上させた塩基対を考案した。人工核酸塩基であるジアミノトリアジン (dAt) と天然型のウラシル (U) からなるヘテロスピン塩基対を設計・合成し、結晶構造解析より dAt 置換ラジカルは、第 2 章で取り上げたラジカル類に較べて高い平面性を有することを明らかにした。また、ESR/ ^1H -ENDOR スペクトルから、スピン源であるラジカル部位から塩基部位へのスピン密度の非局在化がきわめて小さいことがわかった。一方、U 置換ビラジカルは、ESR スペクトルの解析より、ニトロニルニトロキシドとイミノニトロキシドからなるヘテロスピンビラジカルであることを明らかにした。第 4 章では、1 本鎖オリゴヌクレオチドを開殻分子種の集積場（鋳型）として利用する構造プログラミングを考案した。このアプローチで用いる 3 重項分子 ($S = 1$) として、イソシトシン (iC) 置換ビラジカルを設計・合成した。構造プログラミングのモデル系として設計した 3 鎖系オリゴヌクレオチドについて、電子吸収スペクトルの温度変化を測定した結果、その融解温度が室温以上であることを明らかにし、開殻低分子種の集積場（鋳型）として利用できることを示した。以上、本研究では多成分分子スピン集合系を合理的に構築するための方法論を提示するとともに、その building block としてスピン導入型核酸塩基を設計・合成し、それらの構造と磁氣的性質を明らかにした。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機分子の集合体から磁性体を構築するためには、スピンの整列に影響を与える分子配列を制御することが不可欠である。特にフェリ磁性体のように多成分の開殻分子集合系（ヘテロスピン集合系）を合理的に構築するための方策は、長い分子磁性研究の中でも未開拓であった。本研究では、ヘテロスピン集合系の分子配列を核酸塩基の分子間水素結合によって制御する方法論の開発を目的として行い、以下の成果を挙げている。

1. 天然型核酸塩基の糖置換位置に安定有機ラジカルを導入した分子群を設計・合成し、シトシン (C) 及びチミン (T) 置換のビラジカル電子状態を決定した。C 置換ビラジカルとグアニン (G) 誘導体との Watson-Crick 型水素結合錯体が、結晶中でリボン型の分子間水素結合ネットワークを形成することを示し、Watson-Crick 型塩基対を基盤とする水素結合ネットワークをラジカル種の配列制御に活用できることを示した。

2. 結晶固体中での分子のパッキングと分子間の磁気相互作用をより高度に制御するために分子骨格の平面性を向上させた塩基対を考案し、人工核酸塩基であるジアミノトリアジン(dAt)と天然型のウラシル(U)からなるヘテロスピン塩基対を設計・合成した。結晶構造解析より dAt 置換ラジカルが高い平面性を有することを明らかにするとともに、電子状態を解明した。

3. 1 本鎖オリゴヌクレオチドを開殻分子種の集積場（鋳型）として利用する構造プログラミングを考案した。実現するためのモデル系として設計した 3 鎖系オリゴヌクレオチドについて、電子吸収スペクトルの温度変化の測定より、その融解温度が室温以上であることを明らかにし、開殻低分子種の集積場として利用できることを示した。

上記のように、本論文では多成分分子スピン集合系を合理的に構築するための方法論を提示するとともに、その **building block** としてスピン導入型核酸塩基を設計・合成し、それらの構造と磁氣的性質を解明しており、本論文は分子磁性研究の発展に寄与するところが大きく、博士（理学）の学位を授与するに値するものと審査した。